

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-231454

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl. C09D167/00
B05D 1/36
B05D 7/24
C09D 5/03
C09D133/00
C09D161/20
C09D163/00
C09D175/04
C09D201/06

(21)Application number : 09-052344

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1997

(72)Inventor : MORIMOTO TAKAO
TAKAGI TAKESHI
TANABE HISANORI

(54) THERMOSETTING WATER-BASE COATING COMPOSITION AND METHOD FOR APPLYING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting water-base coating compsn. improved in smoothness and resistances to foaming and sagging by dissolving or dispersing a specific film-forming resin, a polyester polyol, and a curative in a water-base medium contg. a neutralizing base.

SOLUTION: A polymer obtd. by the ring-opening addition reaction of a trifunctional or higher polyhydric alcohol, a 4-7C lactone, and a polycarboxylic anhydride in the presence of a catalyst (e.g. dibutyltin dilaurate) is reacted with a 6C or higher monoepoxide compd. to give a polyester polyol (B) having an acid value of 40 or lower, a hydroxyl value of 50-250, and a number average mol.wt. of 500-2,000, 50-80wt.% film-forming resin (A) having an acid value of 10-100, a hydroxyl value of 20-300, and a number average mol.wt. of 2,000-50,000, 3-50wt.% ingredient B, and 20-50wt.% curative (C) for ingredient B are dissolved or dispersed in a water-base medium contg. a neutralizing base in an amt. enough to neutralize ingredient A to a degree of neutralization of 50-120%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231454

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 9 D 167/00		C 0 9 D 167/00
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36
7/24	3 0 1	7/24
		B
		3 0 1 R
		3 0 1 A
C 0 9 D 5/03		C 0 9 D 5/03

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-52344

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月19日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 森本 孝夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 高木 雄

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 田辺 久記

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤岡 進夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱硬化性水性塗料組成物およびその塗装方法

(57) 【要約】

【課題】 中塗り塗料またはトップコート用ベース塗料に用いる熱硬化性水性塗料組成物のワキ性およびタレ性を改善する。

【解決手段】 フィルム形成性親水性ポリエステル樹脂またはアクリル樹脂と硬化剤とを中和塩基を含む水性媒体中に溶解または分散してなる熱硬化性水性塗料組成物へ、3官能以上の多価アルコールと、ラクトンと、多価カルボン酸無水物との反応生成物にモノエポキシ化合物を反応させて得られる酸価40未満、水酸基価50～250、数平均分子量500～2,000のポリエステルポリオールを添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸価10～100、水酸基価20～300および数平均分子量2,000～50,000を有するフィルム形成性樹脂、

(B) 3官能以上の多価アルコールと炭素数4～7のラクトンと多価カルボン酸無水物との開環付加重合物に炭素数6以上のモノエポキシド化合物を反応させて得られる、酸価40未満、水酸基価50～250、数平均分子量500～2000のポリエステルポリオール、

(C) 前記(A)成分および(B)成分の硬化剤を中和塩基を含む水性媒体中に溶解または分散してなる熱硬化性水性塗料組成物。

【請求項2】 不揮発分として、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計重量を基準として、(A)成分50～80%、(B)成分3～50%、(C)成分20～50%を含んでいる請求項1の熱硬化性水性塗料組成物。

【請求項3】 前記(A)成分はアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、または両者の混合物である請求項1または2の熱硬化性塗料組成物。

【請求項4】 前記アクリル樹脂は、モノマー組成として、アミド基含有エチレン性モノマー5～40重量%、酸基含有エチレン性モノマー3～15重量%、水酸基含有エチレン性モノマー10～40重量%、残余の他のエチレン性モノマーを含んでいる請求項3の熱硬化性水性塗料組成物。

【請求項5】 前記ポリエステル樹脂は、オイルフリーポリエステル樹脂またはアルキド樹脂である請求項3の熱硬化性水性塗料組成物。

【請求項6】 前記(B)成分は、モノエポキシド化合物との反応前に、(i)トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールよりなる群から選ばれた多価アルコールと、(ii)ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトンおよびγ-ブチロラクトンよりなる群から選ばれたラクトンと、(iii)ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸および無水マレイン酸よりなる群から選ばれた酸無水物とを、(i)に対して最初に(ii)、次いで(iii)を段階的に反応させるか、または(i)に対して最初に(iii)、次いで(ii)を段階的に反応させることによって製造される請求項1または2の熱硬化性水性塗料組成物。

【請求項7】 前記(C)成分は、メラミン樹脂および/またはブロックポリイソシアネートである請求項1または2の熱硬化性水性塗料組成物。

【請求項8】 顔料および慣用の塗料用添加剤を含んでいる請求項1ないし7のいずれかの熱硬化性水性塗料組成物。

【請求項9】 電着塗膜および中塗り塗膜が施してある被塗物表面に、請求項8の熱硬化性水性塗料組成物をベースコートとして塗装し、その硬化前にクリアーコート塗

料をウエットオンウエットで塗装し、ベースコートとクリアーコートとを同時に焼付硬化することを特徴とする複合塗膜形成方法。

【請求項10】 クリアーコート塗料がアクリル/メラミン系または酸/エポキシ系塗料である請求項9の方法。

【請求項11】 クリアーコート塗料が粉体塗料である請求項9の方法。

【請求項12】 電着塗装が施してある被塗物表面に請求項8の熱硬化性塗料組成物を中塗り塗料として塗装し、さらにトップコートとして着色塗料を塗装したことを特徴とする複合塗膜形成方法。

【請求項13】 電着塗装が施してある被塗物表面に請求項8の熱硬化性塗料組成物を塗装し、これを硬化させる前に請求項8の熱硬化性水性塗料組成物をベースコートとして塗装し、さらにその硬化前にクリアーコート塗料を塗装し、中塗り、ベースコートおよびクリアーコートとを同時に焼き付けることを特徴とする複合塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塗装作業性（ワキ抵抗性、タレ抵抗性）が良好で、かつ平滑性に優れた高外観塗膜を提供する水性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 水性塗料組成物は、自動車の中塗り塗料および上塗りベース塗料として用いられる。従来、自動車用塗料としては、有機溶剤型が主流であったが、塗装時の安全性、環境汚染の低減、省資源化などの観点から水性塗料への移行が強く望まれている。

【0003】 水性中塗り塗料組成物としては、例えばカルボン酸基含有樹脂、ウレタン結合含有ジオールおよび樹脂微粒子を主成分とする水性中塗り塗料（特開平3-52973号公報）や、多価カルボン酸樹脂、アミノ樹脂、線状低分子ポリエステルジオールおよびベンゾインを主成分とする熱硬化性水性塗料（特開平4-93374号公報）などが知られているが、これらの中塗り塗料として用いる場合には種々の問題がある。

【0004】 即ち、上記水性塗料は該塗料自体の塗膜の平滑性や上塗鮮映性が充分でなく、しかも従来の有機溶剤型塗料に比較すると膜硬化時に水が突沸して引き起こす外観異常「ワキ」が発生しやすい。この現象は20～40μmの膜厚においても認められ、仕上がり外観低下の原因となっている。さらに、線状低分子ポリエステルジオールを含む塗膜の耐水性は十分なものでない。

【0005】 一方、自動車の塗装において下塗りおよび中塗りを施した塗装板上に、上塗りとしてメタリック顔料を含むメタリックベース塗料を塗装した後、この塗膜を硬化せずにウエットオンウエット塗装でクリアー塗料を重ね塗りし、このメタリックベースとクリアー塗料を合わせて硬化するツーコート・ワンベーク法がおこなわ

れている。この方法に用いるメタリックベース塗料はアルミニウムなどの薄片状の光輝性顔料が良好に配向することにより優れた塗膜外観が得られる。

【0006】特にこのような用途に関して、アミド基含有有機性樹脂、親水性基担持ポリウレタン樹脂の水分散体を主成分とする水性メタリックベース塗料組成物（特開平4-25582号公報）が知られているが、この塗料もクリアー塗料を塗装した後に加熱硬化する際に外観異常「ワキ」が発生しやすく必ずしも十分なものでない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、すでに提案したカルボン酸基含有樹脂、親水性基担持ポリウレタン樹脂および樹脂微粒子を主成分とする水性中塗り塗料、またはアミド基含有水性アクリル樹脂および親水性基担持ポリウレタン樹脂を主成分とする水性メタリックベース塗料の塗装作業性（ワキ性）を更に改善し、しかも得られる塗膜の平滑性、耐水性を向上させた水性塗料組成物を提供することを目的とする。

【0008】ワキ発生は塗装時の塗料の不揮発分に関係がある。すなわち塗料を塗装可能な粘度に下げため水等の揮発成分で希釈して塗装すると、塗膜中の水の突沸によりワキが発生する。そのため水分を減らし、比較的低分子量で、硬化剤と反応することにより硬化後の塗膜に組込まれる成分を塗料へ添加することにより不揮発分を高め、ワキの発生を抑制することができる。しかしながらこのような成分の添加により他の性能、特にタレ性、耐水性などに悪影響があつてはならない。この点においてこれまで提案されているそのような成分は十分でなかった。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、粘度を上昇させることなく不揮発分を高めることができる反応性成分として、開環重合したラクトン類を含んでいる多官能ポリエステルポリオールを使用することにより、上記の課題を解決した。

【0010】このような背景のもとに、本発明は、

（A）酸価10～100、水酸基価20～300および数平均分子量2,000～50,000を有するフィルム形成性樹脂と、（B）3官能以上の多価アルコールと炭素数4～6のラクトンが多価カルボン酸無水物との開環付加重合物に炭素数6以上のモノエポキシド化合物を反応させて得られる、酸価40未満、水酸基価50～250、数平均分子量500～2,000のポリエステルポリオール、（C）前記（A）成分および（B）成分の硬化剤を中和塩基を含む水性媒体中に溶解または分散してなる熱硬化性水性塗料組成物を提供する。

【0011】本発明の塗料組成物は、例えば自動車ボディの塗装仕上げに使用される中塗り塗料として、または上塗りベース塗料に適している。そのような用途に使用す

る場合、本発明の塗料組成物はそれぞれの用途に適した顔料を含む慣用の添加剤を含み得ることは勿論である。

【0012】本発明はまた、前記塗料組成物を中塗り塗料または上塗りベース塗料として使用し、例えば自動車ボディの上に複合塗膜を形成する方法を提供する。

【0013】以下、本発明の好ましい実施態様を詳しく説明する。

【0014】（A）成分

水系塗料に使用するフィルム形成性樹脂は、中和塩基を含む水性媒体中に溶解または分散可能とするために、少なくとも樹脂酸価10に相当する酸基を持たなければならない。また樹脂は、十分な架橋密度を有する堅牢な塗膜を与えるために必要な官能基密度および分子量を持たなければならない。このためフィルム形成性樹脂（A）の酸価は10～100、好ましくは30～80、水酸基価20～300、好ましくは50～200、数平均分子量は1,000～50,000、好ましくは2,000～30,000の範囲である必要がある。これらの要件を満たす樹脂は塗料分野においては良く知られており、かつ従来から水系塗料のビヒクル樹脂として使用されている。その典型例はアクリル樹脂およびポリエステル樹脂（アルキド樹脂を含む）である。

【0015】酸基および水酸基を有するアクリル樹脂は、酸基含有エチレン性モノマーと、水酸基含有エチレン性モノマーと、他のエチレン性モノマーとを常法により共重合することによって得られる。トップコート用のベース塗料に使用するためには、他のエチレン性モノマーの少なくとも一部として、アミド含有エチレン性モノマーを使用するのが好ましい。

【0016】好ましいアクリル樹脂は、アミド基含有エチレン性モノマー5～40重量%、酸性基含有エチレン性モノマー3～15重量%、水酸基含有エチレン性モノマー10～40重量%および他のエチレン性モノマー残量の共重合体である。

【0017】アミド基含有エチレン性モノマーの例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルメタクリルアミド、N、N-ジオクチルアクリルアミド、N、N-ジオクチルメタクリルアミド、N-モノブチルアクリルアミド、N-モノブチルメタクリルアミド、N-モノオクチルアクリルアミド、N-モノオクチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0018】酸性基含有エチレン性モノマーの酸性基の例としてはカルボキシル基やスルホン酸基が挙げられる。カルボキシル基含有モノマーの例としては、スチレン誘導体（例えば、3-ビニルサリチル酸、3-ビニルアセチルサリチル酸等）；アクリル酸誘導体（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびイソクロトン酸等）が挙げられる。またスルホン酸基含有エチレ

ン性モノマーの例としてはp-ビニルベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【0019】酸性基含有エチレン性モノマーは二塩基酸モノマーのハーフエステル、ハーフアミド、ハーフチオエステル類であってもよい。そのようなものの例としてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸のハーフエステル、ハーフアミド、ハーフチオエステルである。エステルを形成するアルコールは炭素数1~12のもの、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリルアルコール、プロパギルアルコール等がある。好ましくはブタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリルアルコール、プロパギルアルコールである。ハーフチオエステルを形成するメルカプタンとしては炭素数1~12のもの、例えばエチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン等がある。ハーフアミドを形成するアミンとしては炭素数1~12のもの、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ナフチルアミン等がある。これらのうちでハーフチオエステル化合物は臭気の点でやや問題があり、好適に用いられるのはハーフエステル、ハーフアミドである。ハーフエステル化、ハーフチオエステル化またはハーフアミド化の反応は通常の方法に従い、室温から120℃の温度で、場合によって3級アミンを触媒として用いて行われる。

【0020】水酸基含有エチレン性モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2,4-ジヒドロキシ-4'-ビニルベンゾフェノン、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ブラクセルFA-1およびFM-1(ダイセル化学工業製)等が挙げられる。

【0021】他のエチレン性モノマーは、反応性の官能基を有さないエチレン性のモノマーであって、スチレン類(例えば、スチレン、 α -メチルスチレン)、アクリル酸エステル類(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルまたはアクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル類(例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸p-ブチル)、ニトリル類(例えば、アクリロニトリル)、オレフィン類(例えば、エチレン、プロピレン)等が挙げられる。全モノマーの合計重量を基準にして、アミド基含有エチレン性モノマーの割合は5~40%、好ましくは8~30%であり、酸基含有モノマーの割合は3~15

%, 好ましくは5~13%であり、水酸基含有モノマーの割合は10~40%、好ましくは13~30%である。これらモノマーの上に述べた割合で使用するにより、先に述べた酸価および水酸基価を有するアクリル樹脂を得ることができる。ただし親水性モノマーの割合があまり大きいと塗膜の耐水性に悪影響がある。

【0022】良く知られているように、ポリエステル樹脂は必須成分として多価カルボン酸と多価アルコールを重合することによって製造される。他の反応成分として、少割合のモノカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ラクトンなどを含むことができ、またアルキド樹脂は乾性油または半乾性油およびそれらの樹脂酸を含んでいる。

【0023】酸成分の例は、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸および酸無水物;ヘキヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、1,4-および1,3-シクロヘキサジカルボン酸などの脂環族多価カルボン酸および酸無水物;無水マレイン酸、フマル酸、無水コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アセライン酸などの脂肪族多価カルボン酸および酸無水物がある。少割合のヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシビバリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸など、およびモノカルボン酸例えば安息香酸、 α -ブチル安息香酸などを含んでもよい。

【0024】多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、水素化ビスフェノールAなどのジオール類、およびトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの三価以上のポリオール類がある。

【0025】アルキド樹脂の場合は、全反応成分の合計重量の30%まで、好ましくは25%まで、特に10~20%の炭素数6以上の脂肪酸またはそれを含む油脂を含まなければならない。これら油脂成分の例はヒマシ油、アマニ油、脱水ヒマシ油、桐油、サフラワー油、大豆油、トール油、ヤシ油、バーム核油およびそれらの脂肪酸である。ヤシ油およびバーム核油が好ましい。

【0026】ポリエステル樹脂を中塗り塗料に使用する場合、多価アルコール成分の一部として、ヒドロキシル基末端ポリアルカジェンジオール単独、その水素添加物、

10

20

30

40

50

単独、またはその混合物を含んでもよい。これらのジオールは、重合度5～50の共役アルカジエンオリゴマーまたはポリマーから誘導される。数平均分子量は、1,000～4,000。特に1,500～3,000の範囲であることが好ましい。1,4-ポリイソブレンジオール、1,4-および1,2-ポリブタジエンジオール、それらの水素添加物が好ましい。市販品として、エポール（水素化ポリイソブレンジオール、分子量1860、平均重合度26、出光石油化学（株）製）、PIP（ポリイソブレンジオール、分子量2,200、平均重合度34、出光石油化学（株）製）、ポリテールHA（水素化ポリブタジエンジオール、分子量2,200、平均重合度39、三菱化学（株）製）、ポリテールH（水素化ポリブタジエンジオール、分子量2,350、平均重合度42、三菱化学（株）製）、R-45HT（ポリブタジエンジオール、分子量2,270、平均重合度42、出光石油化学（株）製）などがある。これらのジオールを多価アルコール成分の一部として使用することにより、高い中和度において比較的低い粘度を与える高分子量ポリエステル樹脂が得られる。しかしながらあまり多く使用すると水分散性が低下し、また十分な塗膜硬度が得られない。

【0027】またポリエステル樹脂を中塗り塗料に使用する場合、合成したオイルフリーポリエステルにポリイソシアネート特にジイソシアネート化合物（後で（C）成分に関連して後で説明するような）をNCO/OH当量比1未満において反応させて得られるウレタン変性ポリエステル樹脂を（A）成分の少なくとも一部として使用すると、貯蔵安定性、耐ワキ性、鮮映性および耐チップ性が向上する。

【0028】ポリエステルの合成は、上記反応成分を常法により空素気流中、例えば150～250℃で4～10時間加熱し、縮合することによって行うことができる。その際触媒として、ジブチルスズオキサイド、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネートなどの公知の触媒を使用することができる。反応成分は全量を一時に添加してもよいが、数回に分けて添加してもよい。

【0029】反応成分のモル比および反応条件は、得られるポリエステル樹脂の酸価、水酸基価および数平均分子量が前述した範囲に達するように調節すべきである。

【0030】本発明の（A）成分は、樹脂酸価に対して0.3～1.2当量好ましくは0.5～1.0当量の塩基を含む水性媒体中に溶解または分散させることができる。塩基としては、アルカリ金属の水酸化物およびアンモニア水のような無機塩基、およびメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチ

レントラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピペラジン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルドデシルアミンなどのアミンがある。トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンが好ましい。

【0031】（B）成分

活性水素化合物を開始剤とする環状ラクTONの開環付加（重合）反応は良く知られている。本発明において（B）成分として使用するポリエステルポリオールは、3官能以上の多価アルコールと、ラクTONと、多価カルボン酸無水物とからこの反応を利用して酸基を持った前駆体をつくり、次いでそれにモノエポキシド化合物を反応させることによって製造することができる。

【0032】酸基を持った前駆体のつくり方は2通りあり、第1の方法は多価アルコールを開始剤としてラクTONの開環付加（重合）反応を行い、次いで生成したラクTON付加物と多価カルボン酸無水物との反応によってカルボキシル基を導入する。第2の方法は、最初多価アルコールへ酸無水物との反応によって酸基を導入し、次いでこの生成物を開始剤としてラクTONの開環付加反応を行う。

【0033】このようにして得られた前駆体へモノエポキシドを反応させると、エポキシ基がカルボキシル基との反応によって開環し、2級アルコール性ヒドロキシル基を持った所望のポリエステルポリオールが得られる。

【0034】上に述べたすべての反応は水やアルコールのような反応副生物の生成を伴わない。従って生成物の分子量分布は狭いものとなり（例えばMw/Mn<1.8）、不必要な低分子量成分を含まないため塗膜の耐水性に悪影響することはない。さらに反応成分のモル数を変えることにより、ソフトセグメントの含有量および疎水性を所望のように変化させることができる。

【0035】出発物質として使用される3価以上の多価アルコールの例は、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどを含む。炭素数4～7のラクTONの例は、ε-カプロラクTON、γ-バレロラクTON、δ-バレロラクTONおよびγ-ブチロラクTONなどを含む。ε-カプロラクTON、γ-バレロラクTONおよびγ-ブチロラクTONが好ましい。多価カルボン酸無水物の例は、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸などであるが、脂環族および脂肪族ジカルボン酸無水物が好ましい。

【0036】良く知られているように、ラクTONの開環付加反応にはジブチルスズオキサイド、テトラブチルチタネートのような触媒を必要とする。

【0037】前駆体と反応させる炭素数6以上のモノエポキシド化合物は、AOEX 24およびAOEX 68

(いずれもダイセル化学工業製 α -オレフィルモノエボキシド混合物)、スチレンオキシドなどの炭素数6以上の α -オレフィンモノエボキシド;ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル;カージュラE5、カージュラE10、PES1D(いずれもシェルケミカル製)などのグリシジルエステル;および1,2-エボキシヘキサノール、1,2-エボキシオクタノール、1,2-エボキシデカノール、ヒドロキシブチルグリシジルエーテル、ヒドロキシオクチルグリシジルエーテル、ヒドロキシフェニルグリシジルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルグリシジルエーテルなどの水酸基を持ったモノエボキシド化合物である。カージュラEシリーズが好ましい。

【0038】(B)成分として使用し得るポリエステルポリオールは、酸価40以下好ましくは5~30、水酸基価50~250好ましくは70~220のものである。酸価および水酸基価はそれぞれ親水性および架橋密度に関係し、あまり大き過ぎると塗膜の耐水性に悪影響する。数平均分子量は500~2,000の範囲であり、分子量が大き過ぎると塗装粘度を上げずに不揮発物を高くする効果を発揮しない。

【0039】(C)成分

ポリエステル樹脂の硬化剤は塗料分野では良く知られている。その一つはアミノ樹脂であって具体的にはジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサメチロールメラミンおよびそれらのアルキルエーテル化物(アルキルはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル等)、尿素-ホルムアルデヒド縮合物、尿素-メラミン共縮合物などを挙げることができる。

【0040】上記のうちメラミン樹脂が好ましく、具体的には次のものが適している。三井サイテック社製マイコート212、サイメル254、サイメル202、サイメル303、サイメル325、サイメル1156など、三井東圧化学社製ユーバン20N、ユーバン20SB、ユーバン128など、住友化学社製スミマールM-50W、スミマールM-40N、スミマールM-30Wなどである。アミノ樹脂を硬化剤として使用する場合は、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などのスルホン酸、およびこれらのスルホン酸と塗膜の焼付温度で解離するアミンとの塩を触媒として使用することができる。

【0041】ポリイソシアネート化合物をブロック剤でブロックしたブロックポリイソシアネート化合物を硬化剤として使用してもよい。

【0042】ポリイソシアネート化合物の例は、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシア

ネート類、イソホロンジイソシアネート(IPDI)などの脂環族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート(XDI)などの芳香脂肪族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)などの芳香族ジイソシアネート、これらジイソシアネート化合物の二量体、三量体、トリメチロールプロパン等の多価アルコールもしくは水との付加物などである。

【0043】ブロック剤としては、メチルエチルケトオキシム、アセトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシムなどのオキシム類、m-クレゾール、キシレノールなどのフェノール類、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレンジグリコールモノエチルエーテルなどのアルコール類、 ϵ -カプロラクタムなどのラクタム類、マロン酸ジエステル、アセト酢酸エステルなどのジケトン類、チオフェノールなどのメルカプタンがある。ジケトン類(活性メチレン化合物)でブロックしたポリイソシアネート化合物が好ましい。ブロックポリイソシアネート化合物を使用する場合は、触媒としてジブチルスズジラウレートのようなスズ化合物を添加する。

【0044】塗料組成物

本発明の塗料組成物は、中和塩基を含む水性媒体に

(A)成分のポリエステル樹脂を溶解または分散して水性ワニスを製造し、これに(B)成分のポリエステルポリオールおよび(C)成分の硬化剤を加えて分散することによって調整される。その際中和塩基はポリエステル樹脂を中和度50~120%、好ましくは70~100%に中和する量で使用される。

【0045】本発明の塗料組成物は慣用の顔料を含むことができる。その例は、二酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、黄色酸化鉄、各種レーキ顔料、アルミニウムフレーク、チタンマイカなどの着色顔料および光輝顔料、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレイ等の体質顔料である。塗料組成物をベースコート塗料として使用する場合は、着色顔料および/または光輝顔料が添加される。中塗り塗料として使用する場合には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレイ等の体質顔料を着色顔料と併用して用いる。顔料は(A)成分単独または(A)成分と(B)成分の水性ワニスの一部を使用して顔料ペーストをつくり、これを残りの水性ワニスへ他の成分と共に添加する。消泡剤、分散剤、表面調整剤などの他の慣用の添加剤を添加しても良いことは勿論である。

【0046】塗料中の(A)成分、(B)成分および(C)成分の割合は、それらの合計固形分重量を基準にして、(A)成分が35~75%、好ましくは40~60重量%、(B)成分が5~50%、好ましくは10~35重量%、(C)成分が10~40重量%、好ましくは20~30%である。いずれの場合でも(A)成分が

主成分であり、(B)成分は補助成分であるから、

(A)成分を(B)成分より多く含まなければならぬ。

【0047】本発明の塗料組成物は、例えば自動車ボディの塗装仕上げに使用されるベースコートに使用するのに特に適している。この塗装方法は電着塗膜および中塗り
10 塗りが施された面に、本発明のメタリックまたはソリッドカラーベース塗料を塗装し、その上に水性または粉体クリヤーコート塗料をウェット・オン・ウェットで塗装し、両者を同時に焼付けて仕上げる事ができる。この場合ベース塗料のワキが最小化されることから例えばメタリック顔料の配向むらがなく、高品質外観の塗膜が得られる。

【0048】以下の製造例および実施例において、「部」および「%」は特記しない限り重量基準による。

【0049】製造例1(水性ポリエステル樹脂)

エチレングリコール20.51重量部、トリメチロール
プロパン12.91重量部、および無水フタル酸51.71重量部を加え、160~220℃で5時間エステル
20 化反応させた後、さらに無水トリメリット酸14.88重量部を加えて180℃で1時間反応させて酸価が50、水酸基価が60、数平均分子量2000のポリエステル樹脂を得た。

【0050】これに三井サイテック(株)製メラミン樹脂サイメル254をポリエステル樹脂/メラミン樹脂=70/30(いずれも不揮発分比)となるように添加した。60℃にて1時間攪拌した後、これにトリエチルア
30 ミンを中和率100%となるように添加した。60℃でさらに15分間攪拌後、温度を維持のまま不揮発分40%となるようにイオン交換水を1時間かけて添加した。これにより、水性ワニス(I)を得た。

【0051】製造例2

ヤシ油脂肪酸14.67重量部、トリメチロールプロ
パン27.31重量部にジブチルチンオキサイド0.2重
量部を加え、200℃にて30分攪拌した。80℃まで
冷却したあと、1,4-ジシクロヘキシルジカルボン酸
30.72重量部、アジピン酸16.5重量部、ジメチ
ロールプロピオン酸10.0重量部、ネオペンチルグリ
コール7.82重量部、エポール(出光石油化学製)
5.67重量部を添加して150~220℃で4時間反
40 応させた。これを80℃まで冷却後、ブタクセルFM-1(ダイセル化学工業製)を9.23重量部添加して150℃で1時間反応させ、数平均分子量4500、酸価50のアルキッド樹脂を得た。

【0052】これに三井サイテック(株)製メラミン樹脂マイコート212をアルキッド樹脂/メラミン樹脂=70/30(いずれも不揮発分比)となるように添加した。これを100℃にて1時間攪拌後、50℃に冷却した。これに中和率が100%となるようにN,N-ジメ
50 チルエタノールアミンを添加した。60℃でさらに15

分間攪拌後、温度を維持のまま不揮発分40%となるようにイオン交換水を1時間かけて添加した。これにより、水性ワニス(II)を得た。

【0053】製造例3(水性アルキッド樹脂)

ヤシ油脂肪酸14.67重量部、トリメチロールプロ
パン27.31重量部をくわえ、210℃で1時間加熱攪
拌した。80℃まで冷却した後、1,4-シクロヘキサ
ンジカルボン酸30.72重量部、アジピン酸16.5
3 重量部、ネオペンチルグリコール1.30重量部およ
び無水フタル酸22.23重量部を加え、160~220℃で5時間反応させた後、さらに無水トリメリット酸19.2重量部を加えて180℃で1時間反応させて酸価が60、水酸基価が80、数平均分子量が4500のアルキッド樹脂を得た。これに中和率100%となるようにN,N-ジメチルエタノールアミンを添加した。60℃でさらに15分間攪拌後、温度を維持のまま不揮発分40%となるようにイオン交換水を1時間かけて添加し、水性ワニス(III)を得た。

【0054】製造例4(水性アミド基含有アクリル樹脂)

反応容器にエチレングリコールモノメチルエーテル76重量部を仕込み、100℃に加熱した。これにスチレン15重量部、アクリルアミド30重量部、メチルメタクリレート63重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート48重量部、n-ブチルアクリレート117重量部、メタクリル酸27重量部、アソビスイソブチロニ
リル3重量部からなるモノマー混合液243重量部を3時間等速滴下し、さらにその温度で1時間反応させて酸価が58、水酸基価が70、数平均分子量が12000のアクリル樹脂を得た。

【0055】これに中和率が80%となるようにN,N-ジメチルエタノールアミンを加え、60℃でさらに15分間攪拌後、温度を維持のまま不揮発分40%となるようにイオン交換水を1時間かけて添加し、水性アクリル樹脂ワニス(IV)を得た。

【0056】製造例5(ポリエステルポリオール)

トリメチロールプロパン(TMP)201重量部にε-カプロラクトン669.15重量部およびジブチルスズオキシド1.22重量部を加え、130℃で3時間攪拌した。これにヘキサヒドロ無水フタル酸163.95重量部を添加して100℃にて3時間攪拌した。さらにこれへカージュラE10(シェル化学製脂肪酸モノエポキシド)76.00重量部を添加して150℃にて3時間攪拌した。数平均分子量900、水酸基価190mgKOH/g、酸価30mgKOH/gのポリエステルポリ
オール(I)が得られた。

【0057】製造例6~8(ポリエステルポリオール)原料の配合を以下のように変更し、製造例5と同様な反応条件でポリエステルポリオール(II)~(IV)を合成した。

[0058]

製 造 例

原料 (モル)	5	6	7	8
トリメチロールプロパン	1.0	—	—	1.0
ジトリメチロールプロパン	—	1.0	—	—
ペンタエリスリトール	—	—	1.0	—
ε-カプロラクトン	4.0	—	—	4.0
γ-バレロラクトン	—	4.5	—	—
γ-ブチロラクトン	—	—	4.8	—
ヘキサヒドロ無水フタル酸	0.71	—	1.52	—
無水コハク酸	—	0.936	—	—
無水マレイン酸	—	—	—	0.71
カージュラE10	0.30	0.40	0.91	0.71
ポリエステルポリオール	(I)	(II)	(III)	(IV)
酸 価	30	70	5	30
水酸基価	190	150	190	190
数平均分子量	900	1000	1500	1750

【0059】中塗り・ホワイトベース塗料用顔料ペーストの作成

水性ワニス (I) ~ (IV) それぞれの不揮発分100部に対して、表1に示した配合で顔料を加えた。これにさらにガラスビーズを添加し、ペイントコンディショナーで高シェアーをかけた。ガラスビーズを濾過・除去して顔料分散ペーストを得た。

【0060】シルバーメタリック用顔料分散ペーストの

表1 顔料分散ペーストの配合

	中塗り (実施例1~7、比較例1~3)	ホワイトベース (実施例8~11、比較例4~5)	シルバーメタリック
水性ワニス	100	100	100
二酸化チタン	30	42	—
カーボンブラック	2	—	—
BaSO ₄	10	10	—
タルク	5	—	—
Al60-600	—	—	4

Al60-600・・・東洋アルミ(株)製アルミ顔料ペースト

【0062】水性中塗り用塗料組成物

実施例1~6および比較例1、3

上記顔料分散ペーストに、総顔料重量/樹脂不揮発分重量≦24%、主樹脂/硬化剤比が表2に示した値となるように、水性ワニス、メラミン樹脂あるいはブロックイソシアネート樹脂を添加して、水性中塗り塗料を得た。
実施例7および比較例2

調製

水性ワニス (I) ~ (IV) それぞれの不揮発分100部に対して、表1に示した配合でアルミ顔料ペーストを加えた。これをラボディスパーで十分に攪拌して顔料分散ペーストを得た。

【0061】

【表1】

上記顔料分散ペーストに、総顔料重量/樹脂不揮発分重量=24%、主樹脂/硬化剤比が表2に示した値となるように、水性ワニス (II) を添加して、水性中塗り塗料を得た。

【0063】水性ホワイトベース塗料組成物

実施例8~9、11、比較例4、6

50 上記顔料分散ペーストに、総顔料重量/樹脂不揮発分重

各成分
15mm以上

量=18%、主樹脂/硬化剤比が表3に示した値となるように、水性ワニス、メラミン樹脂あるいはブロックイソシアネート樹脂を添加して、水性ホワイトベース塗料を得た。

【0064】実施例10、比較例5

上記顔料分散ペーストに、総顔料重量/樹脂不揮発分重量=18%、主樹脂/硬化剤比が表3に示した値となるように、水性ワニス(II)を添加して、水性ホワイトベース塗料を得た。

【0065】水性アルミメタリックベース塗料の調製 実施例12

上記顔料分散ペーストに、総顔料重量/樹脂不揮発分重量=5%、主樹脂/硬化剤比が表3に示した値となるように、水性ワニス(II)を添加して、水性アルミメタリックベース塗料を得た。

【0066】実施例13~14、比較例6

上記顔料分散ペーストに、総顔料重量/樹脂不揮発分重量=5%、主樹脂/硬化剤比が表3に示した値となるよ

うに、水性ワニス、メラミン樹脂あるいはブロックイソシアネート樹脂を添加して、水性アルミメタリックベース塗料を得た。

【0067】塗膜形成法(その1)

実施例1~7および比較例1~3の各塗料組成物をフォードカップNo. 4を用いて60秒/20℃までイオン交換水で希釈し、電着塗膜が塗布されている市販の試験板に乾燥膜厚が20μとなるようにエアースプレー塗装し、約7分間セッティングし、80~120℃で10分間予備加熱したあと130~160℃で25分間焼付けで中塗り塗膜を得た。

【0068】性能評価

各中塗り塗料についてワキ限界膜厚およびタレ限界について評価した。塗膜平滑性については中塗り塗膜の上にクリアー塗料を塗布した後焼付けた後に評価を行った。結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

表2 中塗り塗料 実施例

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
水性ワニス 配合量(部)	I 70	I 80	III 50	IV 60	IV 60	III 70	II 100	I 70	II 100	III 70
内包したメラミン 樹脂・量(部)	—	—	—	—	—	—	M-212 30	—	M-212 30	—
ポリスチレン 配合量(部)	I 10	IV 10	I 10	III 15	III 15	I 10	III 15	無添加	無添加	無添加
あと添加する硬化剤 配合量(部)	M-212 ¹⁾ 30	C-254 ²⁾ 20	C-202 ³⁾ 50	U-20 ⁴⁾ 40	U-20 ⁴⁾ 40	BL116 ⁵⁾ 30	—	M-212 30	—	BL116 30
主樹脂/硬化剤比率	70/30	80/20	50/50	60/40	60/40	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
ワキ限界膜厚(μ)	50	45	44	46	45	43	44	35	32	29
タレ限界膜厚(μ)	63	58	58	40	40	47	50	20	18	30
塗膜の平滑性	○	○	○	○	○	○	○	△~×	△	△

硬化剤 1) マイコート212、三井サイテック社製 メラミン樹脂

2) サイメル254、三井サイテック社製 メラミン樹脂

3) サイメル202、三井サイテック社製 メラミン樹脂

4) ユーバン20N-60、三井化学社製 メラミン樹脂

5) バイヒジュールBL116、住友バイエルウレタン(株)製 ブロックイソシアネート

【0070】評価方法

ワキ限界膜厚：薄膜部で15μm、厚膜部で70μmに傾斜塗装した塗板でワキの塗膜欠陥のない最大膜厚でワキ限界膜厚を示した。

タレ限界膜厚：薄膜部で15μm、厚膜部で70μmに傾斜塗装した塗板でタレの塗膜欠陥のない最大膜厚でタレ限界膜厚をしめした。

塗膜平滑性：以下の基準で目視評価した。

○・・・平滑性良好

△・・・平滑性やや劣る(ラウンド有り)

×・・・平滑性不良(肌あれ、オレンジピール)

【0071】製造例9(クリアー粉体塗料用アクリル樹脂)

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管、および滴下漏斗を備えた反応容器に、キシレン63部を仕込み、130℃に加熱した。この容器に滴下漏斗を用いてグリシジルメタクリレート45部、スチレン20部、メタクリル酸メチル27部、メタクリル酸イソブチル8部のモノマー混合物およびt-ブチルパーオクトエート6.5部、キシレン6部の混合溶液を3時間で等速滴下した。滴下終

了後、 t -ブチルパーオクトエート 0.1 部、キシレン 7 部を滴下漏斗を用いて 30 分で等速滴下した。滴下終了後さらに 130℃で 1 時間保持した後、キシレンを減圧溜去してアクリル樹脂を得た。

【0072】製造例 10 (粉体塗料用表面調整剤)

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管、および滴下漏斗を備えた反応容器に、キシレン 90 重量部を仕込み、120℃に加熱した。この容器に滴下漏斗を用いてエチルアクリレート 50 重量部、 n -ブチルアクリレート 50 重量部及び t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 3 重量部を 3 時間かけて等速滴下した。滴下終了後、30 分保持した後、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.3 重量部、キシレン 10 重量部を滴下漏斗を用いて 30 分かけて等速滴下した。滴下終了後、更に 120℃で 2 時間保持した後、キシレンを減圧蒸留により除去して表面調整剤を得た。

【0073】製造例 11 (クリアー粉体塗料)

製造例 9 のエポキシ基含有アクリル樹脂 100 部、デカジカルボン酸 2.7.3 部、2,6-ジ- t -ブチル-4-メチルフェノール 1.27 部、トリス(4- t -ブチルフェニル)ホスファイト 2.54 部、製造例 10 の表面調整剤 0.76 部及びベンゾイン 0.64 部を混合後、得られた混合物をブスコニータ(ブス社製)を用いて溶融混練りし、押出し、冷却して固形の塗料組成物を得た。これを三田村理研工業社製の「超遠心粉碎機」を用いて超遠心粉碎し、分級(150メッシュ)し、更に分級した塗料 100 部に対して 0.2 部の日本アエロジル社製アエロジル R-974 を加えてよく混合して平均粒子径 2.5 μm の粉体塗料組成物を得た。

【0074】塗膜形成方法(その 2)

電着塗膜、中塗り塗膜がそれぞれ塗布された市販の水研済み試験板に実施例 8~10、13~14 および比較例 4~5 の塗料を乾燥塗膜の厚さが約 16 μm となるようにエアースプレー塗装し、約 7 分間セッティングすることによりベース塗膜を形成した。これを 80~120℃で 10 分間予備加熱したあと、そのうえにマック O-370 あるいは O-150 (いずれも日本ペイント製) のクリアー塗料を乾燥塗膜の厚さが約 40 μm となるようにエアースプレーした。これを約 7 分間セッティングした

後、130~160℃で 25 分間焼き付けて塗膜を得た。

【0075】塗膜形成方法(その 3)

電着塗膜、中塗り塗膜がそれぞれ塗布された市販の水研済み試験板に実施例 11~12、比較例 6 の塗料を乾燥塗膜の厚さが約 16 μm となるようにエアースプレー塗装し、約 7 分間セッティングすることによりベース塗膜を形成した。これを 80~120℃で 10 分間予備加熱したあと、そのうえに製造例 11 の粉体塗料組成物をウェット・オン・ウェットで膜厚 60 μm になるように静電塗装し 150℃で 25 分間焼き付け供試塗板を得た。

【0076】塗膜形成方法(その 4)

実施例 15

電着塗膜が塗布された市販の試験板に、実施例 1 の塗料を乾燥塗膜の厚さが 20 μm となるようにエアースプレー塗装し、約 7 分間セッティングすることで中塗り塗膜を形成した。これを 80~120℃で 10 分間予備加熱した。これにフォードカップ No. 4 を用いて 60 秒/20℃までイオン交換水で希釈した実施例 8 の水性ホワイトベース塗料を乾燥後の膜厚が 20 μm となるようにエアースプレー塗装し、約 7 分間セッティングした。これを再び 80~120℃で 10 分間予備加熱した。その上にマック O-150 (日本ペイント製) のクリアー塗料を乾燥塗膜の厚さが約 40 μm となるようにエアースプレーした。これを約 7 分間セッティングした後、130~160℃で 25 分間焼き付けて硬化塗膜を得た。同様の手順で、表 4 に示した塗料の組み合わせで実施例 16 および比較例 4~5 の塗料を電着塗膜が塗布された市販の試験板に塗布し、これを同様の条件で焼き付けて硬化塗膜を得た。

【0077】性能評価

各中塗り塗料およびベース塗料についてワキ限界膜厚およびタレ限界膜厚について評価を行い、ベースコートの上にクリアーコートを施した塗膜について平滑性および耐水性について評価を行った。結果を表 3 および表 4 に示す。

【0078】

【表 3】

NP. KR/T
 中塗り 水色 50
 200 下塗り X Em
 500 下塗り 水色 150/100
 500 下塗り 水色 150/100

表3 ベース塗料 実施例

	実施例							比較例		
	8	9	10	11	12	13	14	4	5	6
水性ワニス 配合量 (部)	I 70	I 80	II 100	I 75	II 100	III 50	IV 60	I 70	II 100	III 70
内包したメラミン 樹脂・量 (部)	—	—	M-212 30	—	—	—	—	—	M-212 30	—
ポリシリケート 配合量 (部)	I 10	IV 10	I 10	III 15	II 20	I 10	III 15	無添加	無添加	無添加
あと添加する硬化剤 配合量 (部)	M-212 30	C-254 20	—	M-212 25	—	BL116 30	U-20 40	M-212 30	—	BL116 30
主剤/硬化剤比率	70/30	80/20	50/50	60/40	60/40	70/30	60/40	70/30	70/30	70/30
顔料配合	ホワイト	ホワイト	ホワイト	ホワイト	アルミ	アルミ	アルミ	ホワイト	ホワイト	アルミ
クリアー塗料	0-150	0-370	0-370	粉体塗料	粉体塗料	0-150	0-370	0-150	0-370	粉体塗料
ワキ限界膜厚 (μ)	42	45	44	46	44	44	40	35	32	29
タレ限界膜厚 (μ)	63	58	58	40	61	47	40	20	18	30
塗膜の平滑性	○	○	○	○	○	○	○	△~×	△	△
耐水性	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○

【0079】

20 【表4】

表4. 3層一括焼き付け

実施例		15	16	比較例4	比較例5
中塗り	水性ワニス 配合量 (部)	I 70	II 100	I 70	II 100
	ポリシリケート 配合量 (部)	I 10	IV 10	—	—
	あと添加する硬化剤 配合量 (部)	M-212 30	—	M-212 30	—
ベースコート	水性ワニス 配合量 (部)	I 70	III 70	I 70	III 50
	ポリシリケート 配合量 (部)	I 10	II 10	—	—
	あと添加する硬化剤 配合量 (部)	M-212 30	BL116 30	M-212 30	M-254 50
顔料配合		ホワイト	アルミ	ホワイト	アルミ
クリアー塗料		0-150	0-370	0-150	PD
ワキ限界膜厚 (μ)		83	80	32	28
タレ限界膜厚 (μ)		70	68	20	22
塗膜の平滑性		○	○	△	×
耐水性		○	○	○	○

【0080】評価方法

ワキ限界膜厚：薄膜部で15μm、厚膜部で70μmに傾斜塗装した塗板でワキの塗膜欠陥のない最大膜厚でワキ限界膜厚を示した。

タレ限界膜厚：薄膜部で15μm、厚膜部で70μmに傾斜塗装した塗板でタレの塗膜欠陥のない最大膜厚でタレ限界膜厚を示した。

塗膜平滑性：以下の基準で目視評価した。

○・・・・・・平滑性良好

△・・・・・・平滑性やや劣る（ラウンド有り）

×・・・・・・平滑性不良（肌あれ、オレンジピール）

耐水性：上塗り塗装した鋼板40℃の温水に240時間浸漬し、次いで20℃、湿度75%で24時間放置した後、ゴバン目（1×1mm100個）テープ剥離試験を行い塗膜残存率で評価した。

50 ○・・・・・・100/100（ハガレなし）

x 9 9 / 1 0 0 以下

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 133/00

C 0 9 D 133/00

161/20

161/20

163/00

163/00

175/04

175/04

201/06

201/06